

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24689.

Kl. 12 q, 20/04.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania garbników.

Zgłoszono 21 sierpnia 1935 r.

Udzielono 15 marca 1937 r.

Pierwszeństwo: 22 sierpnia 1934 r. dla zastrz. 3 i 4; 12 września 1934 r. dla zastrz. 2;
17 października 1934 r. dla zastrz. 1 (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania garbników.

Wiadomo, że ługi otrzymywane przy wytwarzaniu błonnika sposobem siarczynowym wykazują pewne działanie garbujące. Składniki tych, tak zwanych ługów posiarczynowych czynne pod względem garbującym, zwłaszcza kwas lignino-sulfonowy, wykazują jednak właściwości hydrofilowe i wskutek tego utrwalają się na skórze w stopniu niedostatecznym; ponadto posiadają one słabą zdolność wypełniania, wskutek czego nie można za pomocą nich samych wytworzyć skór nadających się do użytku. Wobec tego ługi posiarczynowe znalazły w przemyśle, jako środki pomocnicze i jako materiały dodatkowe przy gar-

bowaniu garbnikami właściwymi, np. wyciągami roślinnymi, tylko zastosowanie ograniczone.

W celu polepszenia działania garbującego ługów posiarczynowych proponowano na przykład traktowanie ich środkami utleniającymi, aldehydem mrówkowym lub aldehydami i fenolami. Za pomocą żadnego z proponowanych sposobów nie można było jednak z ługów posiarczynowych otrzymać produktów, które byłyby równe pod względem ich działania garbującego wyciągom roślinnym, jak np. wyciągowi kvebrachowemu lub kasztanowemu.

Okazało się jednak, że można wytworzyć z kwasów ligninosulfonowych (względnie ługów posiarczynowych) bardzo cenne

garbniki w rodzaju garbników roślinnych traktując ługi posiarczynowe odpowiednimi związkami organicznymi o dużym ciężarze cząsteczkowym. Następuje przy tym prawdopodobnie zwiększenie wielkości cząsteczki działających garbująco składników ługów posiarczynowych, wskutek czego ich szkodliwy charakter hydrofilowy ulega tak znacznemu osłabieniu, iż otrzymane produkty nawet przy stosunkowo małej kwasowości wyciągu garbnika są całkowicie pochłaniane przez skórę zwierzęcą i mocno się na niej utralają. Również wzrasta jednocześnie i właściwe działanie garbujące.

Jako składniki nadające się do takiego traktowania ługów posiarczynowych okazały się odpowiednimi ulegające w nich rozproszeniu produkty kondensacji oksywiązków aromatycznych ze związkami organicznymi wiążącymi rdzenie, a więc substancje typu żywic bakelitowych, produkty kondensacji oksywiązków aromatycznych z siarką i chlorkiem siarki lub tylko chlorkiem siarki i wreszcie sulfony szeregu dwuoksy-dwuarylowego razem z aldehydami, jak np. z aldehydem mrówkowym, przy czym we wszystkich przypadkach może nastąpić dalsze przekształcenie produktów reakcji zawierających kwas ligninosulfonowy za pomocą aldehydów, zwłaszcza aldehydu mrówkowego. Można zamiast aldehydu stosować również z dobrym skutkiem substancje oddające aldehyd, jak np. paraformaldehyd, związki metylolowe i związki podobne.

Właściwości garbujące otrzymywanych przy tym produktów kondensacji zależą w pewnej mierze od warunków reakcji, jak również od natury użytych, jako materiał wyjściowy, ługów posiarczynowych. Jak wiadomo, ługi posiarczynowe zależnie od pochodzenia i obróbki późniejszej, jakiej ewentualnie ulegają, wykazują nieco różne właściwości, np. pod względem zawartości suchej substancji i zawartości oraz

składu popiołu. Zwłaszcza ługi posiarczynowe uwolnione w pewnej mierze od soli wapniowych i żelazowych okazały się nadającymi się do wykonywania wynalazku niniejszego.

Sposób według wynalazku niniejszego wykonywa się następująco.

1. Obróbka ługów posiarczynowych produktami kondensacji ulegającymi w nich rozproszeniu i otrzymywanymi ze związków aromatycznych zawierających grupy hydroksylowe oraz związków organicznych wywołujących wiązanie pierścieni.

Jako składniki reakcji według wynalazku niniejszego wchodzi w grę z jednej strony fenole, ich homologi, analogi i produkty ich podstawienia, z drugiej zaś strony — substancje wywołujące wiązanie pierścieni, jak np. aldehyd mrówkowy, acetylowy, chloral, aldehyd benzylowy, aceton, chloroaceton lub eter dwuchloroetylowy.

Wykryto, że szczególnie korzystne działanie garbujące osiąga się za pomocą substancji o niezbyt dużym ciężarze cząsteczkowym otrzymywanych za pomocą kondensacji uskuteczniejszej w stosunkowo łagodnych warunkach. Jak wiadomo, stopień kondensacji tego rodzaju produktów zależy od temperatury, ciśnienia, czasu trwania kondensacji, rodzaju i ilości środków kondensujących, stosunku ilościowego składników reakcji i warunków podobnych; warunki te można łatwo określić każdorazowo w ten sposób, aby można było otrzymać produkty o niezbyt dużym ciężarze cząsteczkowym nadające się do celu niniejszego. Stopień skondensowania składników można przy tym ustalić na podstawie zachowania się otrzymanego produktu względem ługów posiarczynowych. Przy dodawaniu małych porcji do próbki otrzymanego produktu kondensacji, znajdującego się na gorąco w stanie ciekłym, tworzy się łatwo emulsja ługów posiarczynowych

w żywicy, która przy dalszym dodawaniu przechodzi poprzez wyraźnie dający się rozpoznać punkt zwrotny w emulsję żywicy w ługach posiarczynowych, która daje się rozcieńczyć wodą z wytworzeniem roztworu przezroczystego, z którego przy zakwaszaniu wydziela się co najwyżej niewielka ilość osadu, przy czym jednak wytwarza się bardzo duży osad żelatynowy. Stosunek ilościowy składników reakcji może się przy tym wahać w pewnych granicach, najkorzystniej stosuje się około 3 — 6 części wagowych ługów posiarczynowych (obliczonych na zawartość suchej substancji) na 1 część wagową żywicy.

W niektórych przypadkach może być korzystnym stosowanie (oprócz ługów posiarczynowych i żywcowatego produktu kondensacji) aldehydu mrówkowego lub innego aldehydu lub też substancji wydzielającej aldehyd.

2. Obróbka ługów posiarczynowych produktami kondensacji w rodzaju żywicy, które się tworzą w razie zadania związków aromatycznych zawierających grupy hydroksylowe siarką w obecności substancji zasadowych względnie chlorku siarki. Z tego rodzaju żywic można ewentualnie wytwarzać mieszaninę w temperaturze zwykłej z roztworami zawierającymi kwasy ligninosulfonowe, zwłaszcza z ługami posiarczynowymi, przy czym tworzą się roztwory dyspersyjne o mlecznej opalescencji aż do roztworów zupełnie przezroczystych. Poza tym warunki reakcji i stosunki ilościowe składników są takie same, jak przytoczono w punkcie 1. Również w tej postaci wykonania sposobu w niektórych przypadkach można ponadto polepszyć działanie produktu, jeżeli rozpuszczanie żywicy skuteczni się przez ogrzewanie pod ciśnieniem podwyższonym z dodaniem środków kondensujących lub tylko przez ogrzewanie z dodaniem środków kondensujących, np. aldehydu mrówkowego.

3. Obróbka ługów posiarczynowych za

pomocą dwuoksyduarylosulfonów i aldehydów.

Jako najlepiej nadający się składnik reakcji stosuje się dwuoksy-dwufenylosulfon. Mogą jednak znaleźć zastosowanie również jego produkty podstawienia, jak np. sulfon z fenolu i krezolu lub z technicznego krezolu względnie *m*-krezolu.

Można również sulfon wymieniony uprzednio skondensować z aldehydem w roztworze zasadowym i następnie zadać ługami siarczynowymi, przy czym może być korzystną późniejsza obróbka nowymi ilościami aldehydu.

Przekształcanie roztworu zawierającego czysty kwas ligninosulfonowy lub przekształcanie ługów posiarczynowych zawierających obok wspomnianego kwasu cukier, substancje tłuszczowe, wosk i sole mineralne, zwłaszcza sole wapnia i żelaza, można przeprowadzać w środowisku kwaśnym, obojętnym lub zasadowym.

Ilość użytego aldehydu mrówkowego dobiera się (najkorzystniej) w ten sposób, aby po skończonej reakcji obecny był co najmniej nieznaczny jego nadmiar. Stosunek ilościowy obu pozostałych składników reakcji może się wahać przy tym w szerokich granicach, dobiera się go jednak (najkorzystniej) tak, aby mniej więcej na 2 — 4 części wagowe ługów posiarczynowych (obliczonych na zawartość suchej substancji) przypadała mniej więcej jedna część wagowa sulfonu. Ponadto reakcję wspomnianych składników (najkorzystniej) przeprowadza się tak długo i temperaturę dobiera w ten sposób, aby kwaśny roztwór produktu reakcji, jak również i produktów otrzymywanych sposobami wspomnianymi w punkcie 1 i 2, nie wydzielał na zimno osadu w ilościach dostrzegalnych; do tego celu w większości przypadków wystarcza czas trwania reakcji wynoszący 5 — 10 godzin w temperaturach 70 — 100°C.

Garbniki dające się otrzymywać według powyżej wspomnianych sposobów można

stosować jako takie w ten sam sposób, jak i dotychczas stosowane garbniki roślinne, lub można je stosować w połączeniu z innymi garbnikami, jak solami mineralnymi o działaniu garbującym, garbnikami roślinnymi i syntetycznymi i t. d. Skóry garbowane przy użyciu produktów wzmiankowanych są równomiernie i całkowicie wygarbowane, po wysuszeniu zachowują swą miękkość i można je zginać bez złamania. Pod względem jakości dorównują one skóróm wygarbowanym garbnikami roślinnymi, np. za pomocą kwebracho. Produkty te nadają się zwłaszcza do wytwarzania skór ciężkich, np. skór podeszowych. Garbniki te na skórze utrwalają się dobrze i nawet przy dłuższym płukaniu nie można ich z niej usunąć.

Przykład I. 24 części wagowe dwuoksydulfenylometanu ogrzewa się w ciągu krótkiego czasu mieszając ze 124 częściami wagowymi ługów posiarczynowych (zagęszczonych do 35° Bé) w temperaturze 70°C. Produkt reakcji daje przy rozcieńczeniu wodą przezroczyste roztwory koloidalne, które po zakwaszeniu wykazują dobre działanie garbujące.

Przykład II. 188 części wagowych fenolu ogrzewa się stopniowo do 100°C ze 100 częściami wagowymi aldehydu mrówkowego i 60 częściami wagowymi ługu sodowego (technicznego, 36%-owego) dopóty, aż zniknie zapach aldehydu mrówkowego. Nadmiar wody usuwa się przez wysolenie. 15 części wagowych otrzymanej żywicy miesza się ogrzewając ze 120 częściami wagowymi ługów posiarczynowych (zagęszczonych do 35° Bé). Tworzą się dobrze rozpuszczalne produkty, które po zakwaszeniu wykazują dobre działanie garbujące.

Przykład III. 24 części wagowe żywicy fenolowej otrzymanej według przykładu II i 164 części wagowe ługów posiarczynowych o mocy 35° Bé ogrzewa się mieszając jednocześnie z 10 częściami wago-

wymi aldehydu mrówkowego dopóty, aż zniknie zapach aldehydu mrówkowego. Otrzymany produkt po zakwaszeniu daje wygarbowaną skórę w dobrym stanie i o dobrym wypełnieniu.

Przykład IV. 94 części wagowe fenolu zadaje się 23 częściami wagowymi chloroacetonu i utrzymuje przez czas dłuższy w temperaturze około 100°C dopóty, aż ustanie wydzielanie się chlorowodoru. Tworzy się masa ciągliwa, która daje się na gorąco mieszać na masę jednorodną z ługami posiarczynowymi. 25 części wagowych żywicy otrzymanej w ten sposób miesza się na gorąco ze 100 częściami wagowymi ługów posiarczynowych o mocy 35° Bé. Tworzy się produkt dający w wodzie roztwór prawie przezroczysty, który po zakwaszeniu wykazuje dobre działanie garbujące.

Przykład V. 108 części wagowych krezolu ogrzewa się podnosząc stopniowo temperaturę do 90°C z 50 częściami wagowymi aldehydu mrówkowego (30%-owego) i 100 częściami wagowymi wody w obecności 10 części wagowych 20%-owego kwasu solnego. Wydziela się ciekła żywica. 20 części wagowych tej żywicy dodaje się do 150 części wagowych ługów posiarczynowych o mocy 35° Bé mieszając energicznie. Otrzymany produkt reakcji daje z wodą roztwory o mlecznej opalescencji, które po zakwaszeniu wykazują dobre działanie garbujące.

Przykład VI. 200 części wagowych technicznego chlorofenolu, 700 części wagowych lodowatego kwasu octowego i 468 części wagowych jednowodzianu kwasu siarkowego w temperaturze 35°C zadaje się 77 częściami wagowymi aldehydu mrówkowego. Po ogrzewaniu w ciągu około 6 godzin w temperaturze 60 — 70°C mieszaninę reakcyjną pozostawia się do ostygnięcia i wylewa na lód, przy czym oddziela się miękka masa. Rozpuszcza się ją w rozcieńczonym ługu sodowym. Po zakwaszeniu kwasem solnym wydziela się masa

oleista. 26 części wagowych żywicy otrzymanej w ten sposób miesza się dokładnie, ogrzewając, ze 150 częściami wagowymi ługów posiarczynowych o mocy 35° Bé. Otrzymany produkt reakcji daje mleczno-miętne roztwory, za pomocą których otrzymuje się garbowane jasne skóry odporne na działanie światła.

Przykład VII. Do 145 części wagowych żywicy wytworzonej z surowego krezolu i chloralu (odpowiednio do danych w Journal für praktische Chemie 2, tom 47 str. 60, 1893, korzystnie jest przy tym zamiast opisanego chlorowodoru chloralu stosować sam chloral) dodaje się mieszając w temperaturze 50°C 910 części wagowych ługów posiarczynowych o mocy 35° Bé. Do tej mieszaniny dodaje się 120 cm³ aldehydu mrówkowego i ogrzewa w ciągu 3 godzin do 70°C. Po zakwaszeniu produktu reakcji otrzymuje się garbnik, który daje przezroczyste roztwory w wodzie i za pomocą którego otrzymuje się miękką skórę o dobrym wypełnieniu.

Przykład VIII. Zawiesinę 320 części wagowych kwasu salicylowego w 1 800 części wagowych 50%-owego kwasu siarkowego i 150 częściach wagowych aldehydu mrówkowego (40%-owego) ogrzewa się, mieszając, w ciągu 20 godzin do wrzenia. Produkt kondensacji odsącza się i przemycwa gorącą wodą.

100 części wagowych tak otrzymanego produktu rozpuszcza się w 50 częściach wagowych ługu sodowego o 35° Bé dodając wody i powstały roztwór zadaje się 100 częściami wagowymi 20%-owego kwasu solnego. Wytworzony osad przemycwa się, odsącza i poddaje działaniu 700 części wagowych ługów posiarczynowych o mocy 32° Bé (pozbawionych wapna i żelaza), ogrzewając, w ciągu krótkiego czasu. Tworzy się ciągliwa masa, która daje się rozcieńczać wodą. Roztwory te po zakwaszeniu kwasem mrówkowym stosuje się w sposób zwykły do garbowania.

Przykład IX. Do 470 części wagowych fenolu wkrapla się w temperaturze 70°C 350 części wagowych chlorku siarki. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu około 4 godzin w temperaturze 70°C dopóty, aż ustanie wydzielanie się chlorowodoru. Pozostałość kwasu solnego usuwa się przez ogrzewanie w próżni lub w strumieniu powietrza. 24 części wagowe tak otrzymanej żywicy dodaje się mieszając i ewentualnie ogrzewając w ciągu krótkiego czasu do 124 części wagowych ługów posiarczynowych (nieoczyszczonych) o 35° Bé. Otrzymuje się substancję w postaci stałej masy w rodzaju żywicy, która dobrze rozpuszcza się w wodzie; po rozcieńczeniu i zakwaszeniu do odczynu słabo kwaśnego przy próbie w obecności wskaźnika kongo stanowi ona garbnik dający jasnobrunatną skórę.

Przykład X. 550 części wagowych surowego krezolu rozpuszcza się w 1,5 litra benzenu. Do roztworu wkrapla się w temperaturze 40 — 50°C 675 części wagowych chlorku siarki. Mieszaninę tę miesza się w ciągu kilku godzin w temperaturze 40 — 50°C dopóty, aż ustanie wydzielanie się kwasu solnego. Wówczas benzen oddestylowuje się w próżni i pozostałą żywicę suszy w temperaturze 80°C w suszarce. 36 części wagowych tak otrzymanej żywicy dodaje się mieszając do 124 części wagowych ługów posiarczynowych (nieoczyszczonych) o mocy 35° Bé ewentualnie ogrzewając w ciągu krótkiego czasu. Tak otrzymany preparat daje przy rozcieńczaniu wodą roztwory o mlecznej opalescencji, które po zakwaszeniu aż do uzyskania roztworu o wartości p_H = około 4 dobrze garbują. Skóra poddana działaniu takiego roztworu wykazuje jasną barwę przy dobrym wypełnieniu i dobrych właściwościach mechanicznych.

Przykład XI. Mieszaninę składającą się z 387 części wagowych chlorofenolu, 96 części wagowych siarki i 186 części wagowych ługu sodowego gotuje się pod chłod-

nicą zwrotną w ciągu 40 godzin w temperaturze 115°C. Otrzymany produkt reakcji przemywa się dwukrotnie wodą. Jeżeli w produkcji reakcji znajduje się jeszcze chlorofenol, który nie uległ przemianie, wówczas przez mieszaninę reakcyjną po dodaniu 500 cm³ stężonego kwasu solnego przepuszcza się w ciągu kilku godzin parę wodną; niezmienny chlorofenol odpędza się razem z parą. 24 części wagowe tak otrzymanej żywicy dodaje się mieszając do 170 części wagowych ługów posiarczynowych (ubogich w popiół) o 24° Bé. Tworzy się jednorodna masa gęsta, która przy rozcieńczeniu wodą daje roztwór o mlecznej opalescencji, który osadza się w stopniu nieznacznym i który po zakwaszeniu do uzyskania roztworu o wartości $p_H = \text{około } 3,5$ wykazuje dobre działanie garbujące. Skóra wygarbowana tym garbnikiem posiada przeważnie białawo-szarą barwę i wykazuje bardzo dobrą odporność na działanie światła.

Przykład XII. Do 324 części wagowych surowego krezolu wkrapla się powoli w temperaturze 70°C 210 części wagowych chlorku siarki. Mieszaninę tę miesza się jeszcze w ciągu około 4 godzin w temperaturze 70°C dopóty, aż ustanie wydzielanie się chlorowodoru. Pozostałą ilość kwasu solnego usuwa się przez ogrzewanie w próżni lub przez przepuszczanie strumienia powietrza. 24 części wagowe tak otrzymanej żywicy, 10 części wagowych aldehydu mrówkowego i 124 części wagowe ługów posiarczynowych (nieoczyszczonych) o mocy 35° Bé poddaje się w ciągu kilku godzin ogrzewaniu. Otrzymuje się produkt rozpuszczalny w wodzie, który po zakwaszeniu do odczynu słabokwaśnego (przy próbie w obecności wskaźnika kongo) wykazuje dobre działanie garbujące.

Przykład XIII. 550 części wagowych krezolu rozpuszcza się w 1 000 części wagowych benzenu. Do powstałego roztworu wlewa się w temperaturze 10 — 15°C 350

części wagowych chlorku siarki rozpuszczonych w 500 części wagowych benzenu. Mieszaninę reakcyjną miesza się następnie dopóty, aż ustanie wydzielanie się chlorowodoru. Wówczas przemywa się produkt reakcji kilkakrotnie wodą dopóty, aż usunie się całkowicie kwas solny. Benzen odpędza się z parą wodną i miękką żywicę po ochłodzeniu oddziela się od wody. 36 części wagowych tak otrzymanej żywicy miesza się, ogrzewając, w ciągu krótkiego czasu ze 124 częściami wagowymi ługów posiarczynowych błonnika. Tak otrzymany preparat daje z zimną wodą roztwory przezroczyste, które po zakwaszeniu roztworu aż do wartości $p_H = \text{około } 4$ dobrze garbują skórę. Skóra wygarbowana przy ich użyciu wykazuje jasną barwę przy dobrym wypełnieniu i dobrych właściwościach mechanicznych.

Przykład XIV. 170 części wagowych ługów posiarczynowych, ubogich w popiół, o 24° Bé ($p_H = \text{około } 4$) ogrzewa się mieszając z 24 częściami wagowymi 4,4' - dwuoksy-dwufenylosulfonu i 10 częściami wagowymi aldehydu mrówkowego w temperaturze około 90°C w ciągu 8 godzin. Tworzą się dwie warstwy, jedną z warstw stanowi gęsta żywica, która dobrze rozpuszcza się w wodzie i która w roztworze o stężeniu jonów wodorowych posiadającym wartość $p_H = \text{około } 3,5$ wykazuje bardzo dobry stosunek ilościowy garbnika i ciał niegarbujących. Drugą warstwę stanowi roztwór, który po nastawieniu na odpowiednią kwasowość posiada również dobre właściwości garbujące.

Przykład XV. 124 części wagowe ługów posiarczynowych nieoczyszczonych o 35° Bé ($p_H = \text{około } 8$) ogrzewa się mieszając z 24 częściami wagowymi 4,4' - dwuoksydwufenylosulfonu i 10 częściami wagowymi aldehydu mrówkowego w ciągu trzech godzin w temperaturze 140°C. Otrzymuje się substancję w rodzaju żywicy rozpuszczającą się w wodzie. Otrzymany pro-

dukt rozcieńcza się wodą i po zakwaszeniu kwasem mrówkowym do wartości $p_H =$ około 3 stosuje się w sposób zwykły do garbowania skór.

Przykład XVI. 24 części wagowe dwuoksydwufenylosulfonokarbinolu otrzymanego przez ogrzewanie 100 części wagowych dwuoksydwufenylosulfonu z 80 częściami wagowymi 40% -owego ługu sodowego dodaje się do 80 części wagowych wody i 80 części wagowych aldehydu mrówkowego (technicznego), następnie zadaje kwasem solnym i ogrzewa ze 124 częściami wagowymi ługów posiarczynowych (nieoczyszczonych) o mocy 35° Bé. Nierozpuszczalną żywicę sulfonową dzięki tej obróbce przeprowadza się do roztworu, a po nastawieniu otrzymanego garbnika na odpowiedni stopień kwasowości otrzymuje się jasną zwartą skórę.

Zamiast wspomnianego wyżej dwuoksydwufenylosulfonokarbinolu można również stosować odpowiedni karbinol otrzymany z dwumetylo-dwuoksy-dwufenylosulfonu.

Przykład XVII. 910 części wagowych ługów posiarczynowych o mocy 32° Bé (analiza wykazała: suchej substancji = 56,5%; popiołu = 10,2%; $Fe_2O_3 = 0,02\%$; $CaO = 0,19\%$; $MgO = 0,02\%$; $Na_2O = 6,5\%$) zadaje się w temperaturze około 80°C 230 częściami wagowymi 4,4' - dwuoksy-dwufenylosulfonu, ogrzewa do 100°C i miesza. Do tej mieszaniny reakcyjnej wkrapla się w temperaturze 100°C w ciągu godziny 125 części wagowych 30% -owego aldehydu mrówkowego i ogrzewa w ciągu następnych 8 godzin w temperaturze 105 — 108°C. Produkt, ciekły w podwyższonej temperaturze, krzepnie przy ochładzaniu na żywicę stałą, która rozpuszcza się dobrze w wodzie. Po nastawieniu roztworu tak otrzymanego garbnika na odpo-

wiedni stopień kwasowości otrzymuje się przy jego zastosowaniu do garbowania skór jasną, pełną skórę o dobrej odporności na działanie światła.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania garbników, znamienny tym, że roztwory zawierające kwas ligninosulfonowy miesza się z ulegającymi w nich rozproszeniu produktami o dużym ciężarze cząsteczkowym trudno rozpuszczalnymi lub nierozpuszczalnymi i dającymi się otrzymywać za pomocą kondensacji związków aromatycznych zawierających grupy hydroksylowe ze związkami organicznymi wiążącymi pierścienie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że roztwory zawierające kwas ligninosulfonowy zadaje się żywicowatymi produktami otrzymanymi przez kondensację aromatycznych oksywiązków z siarką względnie chlorkiem siarki, ewentualnie w obecności aldehydów.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że roztwory zawierające kwas ligninosulfonowy zadaje się dwuoksy - dwu-arylosulfonami, względnie ich produktami podstawienia i aldehydami, względnie produktami przekształcenia tego rodzaju sulfonów za pomocą aldehydów.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako roztwór zawierający kwas ligninosulfonowy stosuje się ługi (posiarczynowe) otrzymywane jako materiał odpadkowy przy wytwarzaniu błonnika siarczynowego.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.